

ACRYLONITRILE FIBER CONTAINING COPPER COMPOUND

Patent Number: JP54147220
Publication date: 1979-11-17
Inventor(s): OGINO NOBORU; others: 01
Applicant(s): MITSUBISHI RAYON CO LTD
Requested Patent: JP54147220
Application Number: JP19780053850 19780502
Priority Number(s):
IPC Classification: D01F6/18
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: Copper or its compound slightly soluble in water and organic solvents is added to an acrylonitrile polymer in a specific amount, thus producing acrylonitrile fibers having fungicidal and bactericidal properties.

CONSTITUTION: To a preferably 3-8 wt% solution of an acrylonitrile polymer that contains preferably 50 or more wt% of acrylonitrile is added preferably 15-30 wt% of copper or its compound slightly soluble in water or organic solvents to prepare the spinning dope. Then, it is spun into fibers of 0.5-20 denier as a filament, thus producing said objective fibers consisting of 5-40 wt% of the copper or its compound and 95-60wt% of acrylonitrile polymer.

EFFECT: The resulting fibers have bactericidal properties and prohibit microorganisms in water or marine from sticking on them.

USE: Cloths, industrial materials.

⑬日本国特許庁(JP)

⑭特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—147220

⑮Int. Cl.²
D 01 F 6/18

識別記号 ⑯日本分類
42 D 24

庁内整理番号 ⑰公開 昭和54年(1979)11月17日
6768—4L

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑱銅化合物含有アクリロニトリル系繊維

⑲発明者 加藤良和

大竹市黒川3丁目2の2の306

⑳特 願 昭53—53850

㉑出 願 人 三菱レイヨン株式会社

㉒出 願 昭53(1978)5月2日

東京都中央区京橋二丁目3番19号

㉓発明者 荻野登

㉔代理人 弁理士 吉沢敏夫

広島県佐伯郡五日市町大字八幡
ヶ丘1-164

明 細 書

1. 発明の名称

銅化合物含有アクリロニトリル系繊維

2. 特許請求の範囲

水又は有機溶剤に対する溶解性が低い、銅又は銅化合物を5～40重量%とアクリロニトリル系重合体95～60重量%とよりなり、単繊維繊維度0.5～3.0デニールなる銅又は銅化合物含有アクリロニトリル系繊維

3. 発明の詳細な説明

本発明は、銅イオンないしは銅化合物を発し殺菌、滅菌作用をなし得るアクリロニトリル系繊維に関するものであり、その目的とするところは衣料用品に於ては防菌性、滅菌効果を衣料品に与えかつ下の衛生加工等に利用可能であり、産業資材又は準産業資材分野に於ては漁網用ロープ等に於ける海用微生物の付着防止や、病院内に於て使用されるエアフィルターやカーペットなどに防菌、滅菌効果を与えうるアクリロニ

トリル系繊維に関するものである。

衣料用繊維に防菌性、滅菌性を付与するためこれまで開発されてきた技術としては銅繊維を衣料用繊維に交織、交織してゆく方法が知られている。この方法は防菌、滅菌の点からは可成り優れた効果を奏し得るものであるが、衣料用繊維として使い得る銅繊維の作成が難しいこと、価格が高いこと、更には衣料用繊維としての特性が不足するなどの点が難点となっており、このような点を改良し得た防菌性、滅菌性を付与しうる繊維の出現が待たれている。

そこで本発明者等は上記現状に鑑み上記目的を達成し得る防菌性、滅菌性を付与しうる繊維を開発することを目的として検討した結果本発明を完成した。

本発明の要旨とするところは、水又は有機溶剤に対する溶解性が低い銅又は銅化合物を5～40重量%とアクリロニトリル系重合体95～60重量%とよりなる単繊維繊維度0.5～3.0デニールなるアクリロニトリル系繊維にある。

本発明を実施するに際して用いる銅化合物としては酸化第1銅、酸化第2銅、チオレアン化銅をその代表例として挙げることができるが、その他亜酸化銅やこれら銅の酸化物と銅との混合物などを挙げることができる。防菌性、滅菌性などのみを考慮する限らば、他の銅化合物例えば、硝酸銅、レアン化銅、亜ヒ酸銅、硫酸銅、酢酸銅、硼酸銅などを利用することが考えられるが、これらの銅化合物はその溶解性やアクリロニトリル系重合体との親和性、或いはアクリロニトリル系重合体中のニトリル基との間での配位結合性の問題などがあり、防菌性、滅菌性を付与するアクリロニトリル系繊維を得る際の銅化合物としてはその適性に難点がある。これに対し本発明で用いる銅又は銅化合物は水又は有機溶剤に対する溶解性が低いためアクリロニトリル系繊維中への均一分散性や繊維中での保持性が優れており、しかも有効な防菌効果、滅菌効果を繊維に与えることができる。これらの銅又は銅化合物のアクリロニトリル系重合体

への添加量は3~40重量%、とくに10~25重量%なる範囲であることが必要であり、その添加量が5重量%よりも少ない場合には、特公開39-12074号公報に明示される如く、銅化合物がアクリロニトリル系繊維中のニトリル基との間に造塩ないし配位結合を形成する傾向が高くなり、本発明の目的とする繊維を得ることは難しい一方、これら銅化合物の添加量が40重量%を超えて多くなると急激にアクリロニトリル系繊維自体の繊維特性が低下してくるので好しくなく、とくに10~25重量%なる範囲で用いるのがよい。

本発明を実施するに際して用いるアクリロニトリル系重合体とはアクリロニトリルの重合量が50重量%以上のものであることが好しく、この共重合量が余り少なくなると、銅化合物の繊維中での保持特性や均一分散性が低下し、本発明の目的とする繊維を得ることが難しくなる。本発明を実施するに際して用いるアクリロニトリル系重合体中へ共重合せしめ得る他のビニル

単量体としてはアクリルアミド、メタクリルアミド又はこれらアミドのN-メチロール化物、N-アルコキシアルキル化物類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、酢酸ビニル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、γ-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、α-メチレングルタル酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、p-ステレンスルホン酸、或いはこれら酸の金属塩、アンモニウム塩類、アミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレートなどを用いることができる。上記アクリロニトリル系重合体は上記ビニル単量体類を通常の溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法などの重合法を用いることによつて製造することができる。

本発明のアクリロニトリル系繊維の単繊維繊度は0.5~20デニールなる範囲であることが

好しく、この単繊維繊度が0.5デニールよりも細くなると繊維強度が低くなりすぎると共に、本発明の目的とする繊維の生産性が著しく低下するようになるので好しくない。一方単繊維繊度が20デニール以上の繊維を作ることも可能であるが、得られる繊維性能の低下特に結節強度の低下が著しく実用に供し得ない。

上記アクリロニトリル系重合体と銅化合物を用いて本発明の繊維を得るには通常の湿式紡糸法、乾-湿式紡糸法、乾式紡糸法、熔融紡糸法、エマルジョン紡糸法などのアクリロニトリル系繊維の製造に際して用いられる種々の紡糸法を用い得るが、本発明の目的とする特性を発揮する繊維を得るには、とくに湿式紡糸法、又は乾湿式紡糸法によつて繊維形成を行なうのがよい。

紡糸原液を調整するに際し、該銅化合物をアクリロニトリル系重合体の溶剤であり、アクリロニトリル系重合体を3~8重量%含む溶液に15~30重量%加え、スラリーを調整する。このときのスラリー粘度を10~20 poise

(20℃)に保持するのが望しく、粘度の調整はアクリロニトリル系重合体の量によつて加減する。この銅化合物スラリーを十分に分散攪拌後、紡糸原液に混入、ミキシングして紡糸原液となす。ここで銅化合物スラリーの分散と紡糸原液への混入ミキシングは充分に行うことが大切であり、この分散が悪いと、紡糸糸切れ、紡糸浴、洗浄工程への銅化合物の析出、更には強度、伸度等の繊維、性能の低下が発生する。紡糸原液中の分散状況は顕微鏡下で観察し使用ノズル口径の $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{20}$ となっていることが重要である。銅スラリー分散装置としては、gaulinミキサー、パイロミル等が使用するのがよい。

本発明のアクリロニトリル系繊維はその中に含まれる銅化合物とアクリロニトリル系重合体の特性とが相俟つて優れた防菌性、殺菌性、滅菌性、海洋や水中の微生物付着防止能を有しており、クツ下などの滅菌作用、防菌作用を要求される衣料用途分野、病院をはじめとするサニタリールームで使用するカーペットやエアフイ

ルターや水戸過用フィルターへの殺菌、滅菌効果の付与、或いは水中微生物の保留ロープへの付着防止能の付与などのため、通常の繊維と混紡、交織、交織等の方法、或いは繊維製品表面上への^染染込みなどの方法によつて利用することができる。本発明の繊維は従来用いられてきた銅繊維に比べ衣料用繊維や産業資材用繊維としての繊維特性は著るしく優れており、その利用価値は極めて高い。

また、本発明の繊維は着色することが要求される場合には容易に染色することも可能であり場合によつては顔料によつて原液着色することも可能である。

以下実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

アクリロニトリル 9.2%重量、酢酸ビニル 8%重量よりなるアクリロニトリル共重合体を5%添加した、ジメチルアセトアミド溶液70部に亜酸化銅粉体を30部加え、亜酸化銅スラリ

-を調整した、このときのスラリー粘度は20℃で15ポイズであつた。このスラリーを通常の攪拌機で亜酸化銅を沈降する程度に攪拌したものをスラリー(A)とした。更にスラリー(A)をgaulinミキサーにより100 μ m/20 μ m微細処理で粉砕しこれをスラリー(B)とした。

一方、該アクリロニトリル共重合体を-5℃に冷却したジメチルアセトアミドに加えてスラリーを調整しこのときの固形分濃度を24.5%とした。これに亜酸化銅スラリーを加えて十分に混合し加熱溶解後紡糸原液とした。亜酸化銅スラリーと該共重合スラリーの混合割合を変えることによつて繊維中の亜酸化銅の量を調整した。紡糸原液は0.12mmφ5000Hノズルより40%ジメチルアセトアミドの30℃の浴中に吐出させ、得られた凝固糸を8 μ /分で巻き取った。次に沸水中で洗浄を行いながら6倍に延伸し、オイリング処理後、表面温度150℃の乾燥ローラー上で乾燥させた。この紡糸後の繊維を2.3 μ m/20 μ mの飽和スチーム中で糸条30

%緩和させ、繊維性能測定用サンプルとした。試作条件の詳細を第1表に示した。

第1表 紡糸原液調整条件

サンプル名	亜酸化銅スラリー種類	紡糸原液固形分*	亜酸化銅/繊維
L-1	A	25.0	0.10
L-2	A	26.2	0.20
L-3	A	27.3	0.30
L-4	A	28.4	0.40
L-5	A	29.0	0.45
L-6	B	25.0	0.10
L-7	B	26.2	0.20
L-8	B	27.3	0.30
L-9	B	28.4	0.40
L-10	B	29.0	0.45

第1表の条件で調整した原液の紡糸状況、並びに得られた繊維性能は第2表に示す通りであつた。

表 2 表 紡糸状況と繊維性能

サンプル	紡糸状況	繊維性能				
		結節強度 (g)	結節強度 (%)	伸度 (%)	伸度 (g/d)	伸度 (d)
L-1	○	402	288	426	203	207
L-2	△	369	232	421	244	200
L-3	×	347	190	402	201	209
L-4	×	326	163	309	186	201
L-5	×	304	133	278	153	211
L-6	○	413	290	429	204	202
L-7	○	408	287	459	201	210
L-8	○	394	280	438	298	207
L-9	○	347	198	334	212	204
L-10	△	303	181	321	209	207

特開昭54-147220(4)
紡糸状況は次の基準により判断した。

紡糸糸切れ

- ノズル面糸切れなし
- △ 若干有 (5000本中15~25本)
- × 多い (5000本中25本以上)

洗浄延伸工程糸切れ

- トウ切れなし
- △ 若干有
- × トウ切れ多発

亜酸化銅析出

- 紡浴液 洗滌液 赤色 (亜酸化銅) 着色 全くない。
- △ 赤色 (亜酸化銅) 着色 殆んどなく
- × 赤色 (亜酸化銅) 着色 認められる。

表 2 の結果よりみて、亜酸化銅スラリーの分散を充分に行つたものは、紡糸性も良好で、

亜酸化銅の析出となし、繊維性能も優れており、繊維紡績工程に於けるトラブルは認められなかった。尚、スラリーの分散を充分に行つた場合でも、繊維中の亜酸化銅の含有量が40%を超えるものは繊維性能、特に結節強度の低下が著しく、紡績工程のフライの発生等のトラブルが認められた。

実施例 2

実施例 1 に於てスラリー (B) を調製するに際し銅化合物として亜酸化銅を用いる代りにチオレアン化銅を用いる以外は実施例 1 と全く同様の方法によつてスラリー (C) を作つた。

このスラリー (C) を用い実施例 1 中のサンプル L-7 と全く同様の条件にてチオレアン化銅含有アクリロニトリル系繊維を作成したところその紡糸性は良好であり、銅化合物の析出もなく、十分に良好な繊維性能を有する繊維とすることができた。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉沢敏夫